

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25120

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 217/80		7457-4H		
213/02		7457-4H		
G 0 3 G 5/06	3 1 3	9221-2H		

審査請求 未請求 請求項の数4(全14頁)

(21)出願番号	特願平5-104992	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成5年(1993)4月7日	(72)発明者	佐々木 正臣 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31)優先権主張番号	特願平4-116859	(72)発明者	有賀 保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32)優先日	平4(1992)4月9日	(72)発明者	島田 知幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

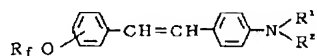
(54)【発明の名称】 フルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体及びその中間体

(57)【要約】

【目的】 光導電性素材として有効に機能し、電子写真用感光体の感光層の電荷輸送物質等として有用な新規フルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体、その中間体を提供する。

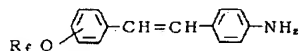
【構成】 下記化1で表わされるフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体。

【化1】



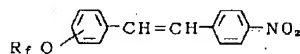
下記化2で表わされる中間体。

【化2】



下記化3で表わされる中間体。

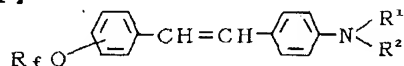
【化3】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1で表わされるフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体。

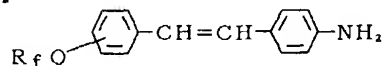
【化1】



(式中、R_fはフッ素置換されたアルキル基を、R¹及びR²は置換又は無置換のアルキル基又はアリール基を表わす。)

【請求項2】 下記化2で表わされるアミノスチルベン誘導体。

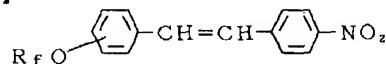
【化2】



(式中、R_fはフッ素置換されたアルキル基を表わす。)

【請求項3】 下記化3で表わされるニトロスチルベン誘導体。

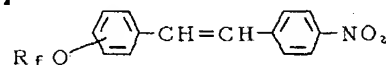
【化3】



(式中、R_fはフッ素置換されたアルキル基を表わす。)

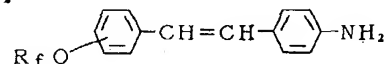
【請求項4】 下記化3

【化3】



で表わされるニトロスチルベン誘導体を還元することを特徴とする下記化2

【化2】



(式中、R_fはフッ素置換されたアルキル基を表わす。) で表わされるアミノスチルベン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真用の有機光導電性材料として有用な新規なフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体及びその中間体並びにそれらの化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真方式において使用される感光体の有機光導電性材料としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、トリフェニルアミン化合物(米

国特許第3,180,730号)、ベンジジン化合物(米国特許第3,265,496号、特公昭39-11546号公報、特開昭53-27033号公報)等のような数多くの提案がなされている。ここにいう「電子写真方式」とは、一般に光導電性の感光体を、先ず暗所で例えばコロナ放電などにより帯電せしめ、次いで画像状露光を行なって露光部の電荷を選択的に放電させることにより静電潜像を得、更にこの潜像部をトナーなどを用いた現像手段で可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、1)暗所において適当な電位に帯電されること、2)暗所において電荷の放電が少ないこと、3)光照射により速やかに電荷を放電すること、などがあげられる。しかしながら、従来の光導電性有機材料は、これらの要求を必ずしも満足していないのが実状である。

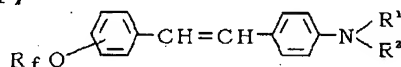
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、基本的な電子写真特性を全て満足し、光導電性材料として有用な、新規なフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体及びその中間体であるアミノスチルベン誘導体並びにニトロスチルベン誘導体を提供することを目的とする。

【0004】

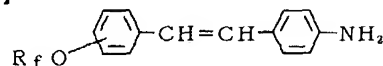
【課題を解決するための手段】 本発明によれば、下記化1で表わされるフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体が提供され、

【化1】



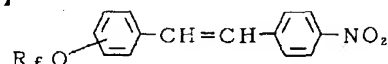
(式中、R_fはフッ素置換されたアルキル基を、R¹及びR²は置換又は無置換のアルキル基又はアリール基を表わす。) また下記化2で表わされるアミノスチルベン誘導体が提供され、

【化2】



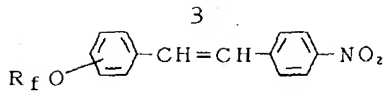
(式中、R_fはフッ素置換されたアルキル基を表わす。) 更に下記化3で表わされるニトロスチルベン誘導体が提供される。

【化3】



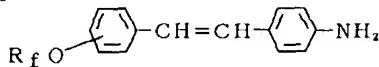
【0005】そして、また下記化3で表わされるニトロスチルベン誘導体を

【化3】



(式中、R_fはフッ素置換されたアルキル基を表わす。)還元することを特徴とする下記化2で表わされるアミノスチルベン誘導体の製造方法が提供される。

【化2】



(式中、R_fはフッ素置換されたアルキル基を表わす。)

【0006】以下、本発明について更に詳細に説明する。本発明の、前記化1で表わされるフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体におけるR¹及びR²としては次のものが挙げられる。R¹及びR²がアルキル基の場合、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が、また置換アルキル基における置換基としてはフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェニルオキシ基などが挙げられる。R¹及びR²がアリール基の場合、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、アセナフテニル基、ピレニル基、フェナントリル基、クリセニル基、フルオランテニル基などが挙げられ、これらのアリール基は低級アルキル基、低級アルコキシ基、アルキレンジオキシ基、置換アミノ基及びハロゲン原子を置換基として有してもよい。

【0007】本発明に係る一般式(Ⅰ)(化1)で示されるフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体は新規物質であり、以下その製造方法を詳細に説明する。R¹及びR²が置換もしくは無置換のアルキル基である化合物の製造に当たっては、前記化2で表わされるアミノスチルベン誘導体と目的物に対応する、置換もしくは無置換のハロゲン化アルキル、ジアルキル硫酸、スルホン酸エステル等とを酸捕捉剤(アルカリ性物質)の存在下に反応させることによって製造することができる。

【0008】また前記化1においてR¹及びR²が置換又は無置換のアリール基である化合物の製造に当たっては、前記化2で表わされるアミノスチルベン誘導体と、ハロゲン化アリールとを、銅粉、酸化銅あるいはハロゲン化銅等及びアルカリ性物質の共存下に、無溶媒あるいは溶媒中で、窒素気流下、150~250℃の温度において反応させることによって製造することができる。

【0009】この場合、アルカリ性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを挙げることができる。また、反応溶媒としては、ニトロベンゼン、ジクロルベンゼン、キノリン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどを挙げることができる。また、R¹及びR²が異なるが共に置換もしくは無置換のアリール

4

基である化合物は、化2で示されるアミノスチルベン誘導体のアミノ基の一方の水素をアシル基等で保護した後、ハロゲン化アリールを反応させ、ついで加水分解し、その後、再びハロゲン化アリールと反応させることによって製造することができる。ハロゲン化アリールとの反応条件は上記と同様である。更に、R¹が置換又は無置換のアルキル基でR²が置換又は無置換のアリール基である化合物は、例えば前述のN-アシル化合物を出発原料としてハロゲン化アリールとの反応を行ない、加水分解したのち窒素のアルキル化剤を反応させることにより得られる。

【0010】また、本発明に係る前記化1で表わされるフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体の原料中間体である前記化2で表わされるアミノスチルベン誘導体は、原料である前記化3で表わされるニトロスチルベン誘導体を還元することにより得られる。還元反応としては、鉄-塩酸、塩化第二錫-塩酸等を還元剤として、有機溶媒中、加熱する方法を挙げることができる。この場合、反応温度としては、70~120℃が好ましく、反応は約0.5~3時間で完結する。なお、鉄-塩酸還元剤を用いた場合は、N、N-ジメチルホルムアミド中

で行なうことが好ましい。【0011】本発明の前記化1で表わされる新規なフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体は、電子写真感光体に於ける光導電性素材として極めて有用であり、染料やルイス酸などの増感剤によって光学的あるいは化学的に増感される。更にこのものは、有機顔料あるいは無機顔料を電荷発生物質とする、所謂機能分離型に於ける電荷輸送物質としてとりわけ有用である。

【0012】上記増感剤としては、例えば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット等のトリアリールメタン染料、ローズベンガル、エリスロシン、ローダミン等のキサンチン染料、メチレンブルー等のチアジン染料、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4-ジニトロ-9-フルオレノン等が挙げられる。

【0013】また、有機顔料としてはシーアイビグメントブルー25(CI No. 21180)、シーアイビグメントレッド41(CI No. 21200)、シーアイビグメントレッド3(CI No. 45210)等のアゾ顔料、シーアイビグメントブルー16(CI No. 74100)等のフタロシアニン系顔料、シーアイバットブラウン5(CI No. 73410)、シーアイバットダイ(CI No. 73030)等のインジゴ系顔料、アルゴスカーレッドB、インダンスレンスカーレッドR等のペリレン系顔料が挙げられる。また、セレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、α-シリコン等の無機顔料も使用できる。

【0014】

【実施例】

実施例1

5

4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)ベンズアルデヒド14.5gと4-ニトロベンジルホスホン酸ジエチル19.4gをN,N-ジメチルホルムアミド30mlに採り攪拌しながら28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液16.7gを1時間を要して28~36℃で滴下した。滴下後室温で3時間攪拌したのち酢酸で中和し、内容物を水100mlに注いだ。トルエンで抽出し*

元素分析値(%)

	C	H	N
実測値	59.36	3.49	4.22
C ₁₆ H ₁₂ NO ₃ F ₃	59.44	3.75	4.33

としての計算値

赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図1に示す。 ※【表1】

吸収位置は以下のとおりである。

※
 ν_{NO_2} 1515, 1350 cm^{-1} ν_{COC} 1240 cm^{-1} ν_{CF_3} 1170 cm^{-1}

$\delta_{\text{t-CH}}$ 975 cm^{-1}

【0015】実施例2

実施例1において用いた4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)ベンズアルデヒドの代りに3-トリフルオロメトキシベンズアルデヒドを用いる他は実施例1と同★

元素分析値(%)

	C	H	N	F
実測値	58.26	3.33	4.63	18.49
C ₁₅ H ₁₀ NO ₃	58.25	3.27	4.53	18.43

としての計算値

赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図2に示す。
 吸収位置は以下のとおりである。

【表2】

ν_{NO_2} 1510 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} $\delta_{\text{t-CH}}$ 970 cm^{-1}

【0016】実施例3

実施例1において用いた4-(2,2,2-トリフルオロ

元素分析値(%)

	C	H	N	F
実測値	59.36	3.81	4.50	17.39
C ₁₆ H ₁₂ NO ₃ F ₃	59.44	3.75	4.33	17.63

としての計算値

赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図3に示す。
 吸収位置は以下のとおりである。

【表3】

ν_{NO_2} 1515 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} $\delta_{\text{t-CH}}$ 970 cm^{-1}

【0017】実施例4

4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-ニトロスチルベン13.7gをN,N-ジメチルホルムアミド30mlに溶解し、これに鉄粉13.7g、ついで濃塩酸4.8mlと水12.3mlからなる希塩酸を加◆

元素分析値(%)

6

*トルエン層を水洗、乾燥後溶媒を減圧下で留去したのちカラムクロマト処理(担体:シリカゲル溶離液:トルエン)した。エタノールから再結晶して黄色葉状晶の4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-ニトロスチルベン14.3gを得た。
 融点125.5~126.0℃

★様に操作して淡黄色針状晶の3-トリフルオロメトキシ-4'-ニトロスチルベンを収率64.9%で得た。

融点 130.0~131.0℃

30 ☆ロエトキシ)ベンズアルデヒドの代りに3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)ベンズアルデヒドを用いる他は実施例1と同様に操作して黄色板状晶の3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-ニトロスチルベンを収率70.0%で得た。

融点 106.0~106.5℃

40 ◆えた。90~100℃で3時間攪拌したのち50℃まで冷却し、25%NaOH水溶液でアルカリ性とした。不溶分をろ過し、ろ液を水で希釈し生成した沈殿をろ過、水洗、乾燥して淡黄色粉末の粗製品11.4gを得た。融点194.0~195.0℃酢酸エチル-エタノールの混合溶媒から再結晶して淡黄色葉状晶の4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-アミノスチルベンの純品を得た。

融点195.0~195.5℃

(6)

特開平6-25120

 $\nu_{\text{CF}_3} 1170 \text{ cm}^{-1}$
 $\delta_{\text{t-CH}} 970 \text{ cm}^{-1}$

10

*して本発明のスチルベン誘導体を得た。結果を表7に示す。


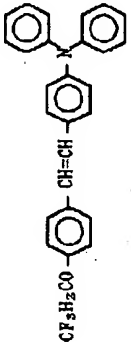
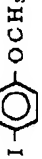
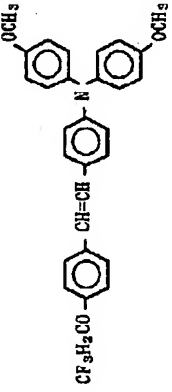
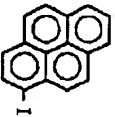
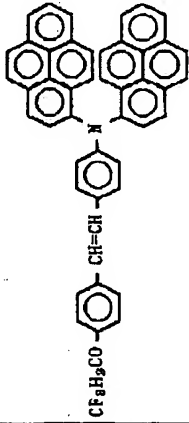
【0021】実施例9～13

【0022】

実施例8で用いたP-ヨードトルエンの代りに表2に示

【表7-(1)】

すアリールハライドを用いる他は実施例8と同様に操作*

実施例No.	アリールハライド	スチルベン誘導体	融点 (°C)	元素分析値(%) 実測値(計算値)		
				C	H	N
9			136.5 -127.0	75.66 (75.48)	4.76 (4.99)	2.90 (3.14)
10			125.0 -126.0	71.36 (71.27)	5.20 (5.19)	2.93 (2.77)
11			190	82.81 (83.09)	4.62 (4.37)	2.21 (2.02)

【0023】

※ ※【表7-(2)】

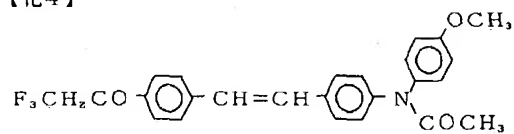
実施例 No.	7β-ホルミド	スチルベン誘導体	融点 (°C)	元素分析値 (%) 実測値 (計算値)		
				C	H	N
12			75.0 ~76.5	75.63 (75.79)	5.25 (5.27)	3.02 (3.05)
13			非晶質	75.81 (76.08)	5.38 (5.55)	2.91 (2.96)
14			81.0 ~82.0	58.12 (58.09)	3.55 (3.63)	1.89 (1.94)

【0024】実施例15

4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-アセトアミドスチルベン3.50g、p-プロモアニソール20ml、炭酸カリウム2.87gおよび銅粉0.15gを窒素気流下、共沸脱水しながら還流下2.5時間攪拌した。室温まで放冷したのち、不溶部をろ過除去し、ろ液を減圧下乾固し淡褐色の粉末を得た。これをメタノールから再結晶して淡褐色針状晶の下式(化4)で*

40*表わされる中間体3.40gを得た。

【化4】



融点162.5~163.5°C

元素分析値 (%)

	C	H	N
実測値	68.14	5.25	3.14

13

14

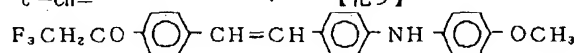
 $C_{25}H_{22}NF_3O_3$ 68.01 5.03 3.17

としての計算値

赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法) を図6に示す。

吸収位置は以下のとおりである。

【表8】

 $\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1} $\delta_{t-CH=}$ 960 cm^{-1} 

*上記で得られたアセチル化合物をジオキサン及び濃塩酸等量混合物中で加水分解して下式(化5)で表わされる中間体を得た。

【化5】

融点201.5~202.0℃

赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法) を図7に示す。

吸収位置は以下のとおりである。

【表9】

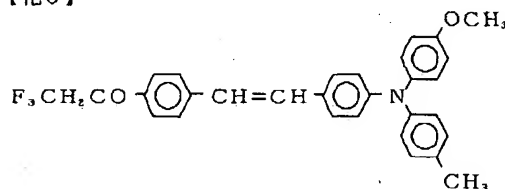
 ν_{NH} 3400 cm^{-1} $\delta_{t-CH=}$ 970 cm^{-1}

上記で得られた第二級アミン0.60g、p-ヨードトルエン0.98g、炭酸カリウム0.62gおよび銅分0.10gをニトロベンゼン20mlに採り窒素気流下、共沸脱水しながら還流下6時間攪拌した。室温まで放冷したのち、不溶部をろ過除去し、ニトロベンゼンを減圧下留去し、残渣をトルエンに溶解した。この溶液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後トルエンを留去し褐色油状物を得た。カラム処理[担体;シリカゲル

※溶離液:トルエン/n-ヘキサン=4/1(vol)]

10 したのちエタノールから再結晶して黄色針状結晶の下式(化6)で表わされる4-メトキシ-4'-メチル-4''-[4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)スチリル]トリフェニルアミン0.30gを得た。

【化6】



融点85.5~88.0℃

元素分析値(%)

	C	H	N
実測値	73.63	5.42	2.92
$C_{30}H_{26}NF_3O_2$	73.60	5.36	2.86

としての計算値

赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法) を図8に示す。

【0025】実施例16

4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-アミノスチルベン1.47g、臭化ベンジル3.21gを30エタノール120mlに溶解し、これに炭酸水素ナトリウム1.58g及び水0.75mlを加え8時間加熱還★

★流した。室温まで放冷したのち析出した結晶をろ別し水洗後乾燥して無色針状結晶1.90gを得た。これをエタノールから再結晶して4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-ジベンジルアミノスチルベンの純品を得た。

融点126.0~126.5℃

元素分析値(%)

	C	H	N
実測値	76.12	5.59	3.18
$C_{30}H_{26}NOF_3$	76.08	5.55	2.96

としての計算値

【0026】実施例17

実施例16において臭化ベンジルの代りにヨウ化エチル

を用いる他は実施例16と同様に操作して4-(2,

☆2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-ジエチルアミノスチルベンを得た。

融点135.0~135.5℃

元素分析値(%)

	C	H	N
実測値	68.59	6.18	4.06
$C_{20}H_{22}NOF_3$	68.74	6.36	4.01

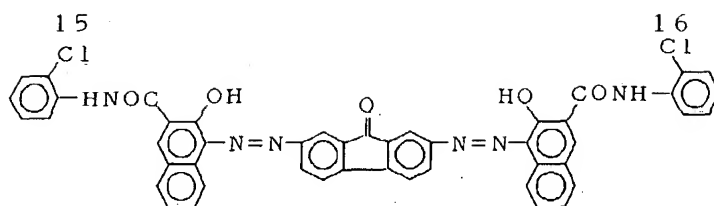
としての計算値

【0027】応用例

電荷発生物質として下記化7で表わされるビスアゾ化合◆

◆物7.5部

【化7】



及びポリエステル樹脂〔(株)東洋紡績製バイロン200〕の0.5%テトラヒドロフラン溶液500部をボールミル中で粉碎混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードで塗布し、自然乾燥して約1 μ m厚の電荷発生層を形成した。次に、ポリカーボネート樹脂〔(株)帝人製パンライトK-1300〕1部とテトラヒドロフラン8部の樹脂溶液に、電荷輸送物質として実施例5で得られた化合物1部を溶解し、この溶液を前記電荷発生層上にドクターブレードで塗布し、80℃で2分間、次いで120℃で5分間乾燥して厚さ約20 μ mの電荷輸送層を形成して感光体を作成した。次に、こうして得られた積層型電子写真感光体の可視域での感度を調べるため、この感光体に静電複写紙試験装置〔(株)川口電機製作所製SP428型〕を用いて暗所で-6KVのコロナ放電を20秒間行なって帯電させた後、感光体の表面電位 V_m (V)を測定し、更に20秒間暗所に放置した後、表面電位 V_o (V)を測定した。次いで、タングステンランプ光を感光体表面での照度が4.5luxになるように照射して、 V_o が1/2になるまでの露光量 $E_{1/2}$ (lux \cdot sec)を測定した。

$V_m = -1490V$ $V_o = -1322V$
 $E_{1/2} = 1.14 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

【0028】

【発明の効果】本発明に係る前記化1で表わされる新規なフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体は、前記したように光導電性素材として有効に機能し、また染料やルイス酸などの増感剤によって光学的あるいは化学的に増感されることから、電子写真用感光体の感光層の電荷輸送物質等として好適に使用され、特に電荷発生層*

*と電荷輸送層を二層に区分した、所謂機能分離型感光層における電荷輸送物質として有用なものである。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】実施例1により得られた、本発明のフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体の原料化合物、4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-ニトロスチルベンの赤外線吸収スペクトル図。

【図2】実施例2により得られた、本発明のフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体の原料化合物、3-トリフルオロメトキシ-4'-ニトロスチルベンの赤外線吸収スペクトル図。

20 【図3】実施例3により得られた、本発明のフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体の原料化合物、3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-ニトロスチルベンの赤外線吸収スペクトル図。

【図4】実施例4により得られた、本発明のフルオロアルキル基を有するスチルベン誘導体の原料中間体、4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-アミノスチルベンの赤外線吸収スペクトル図。

【図5】実施例5により得られた、本発明の4-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-4'-ビス(4-メチルフェニル)アミノスチルベンの赤外線吸収スペクトル図。

30 【図6】実施例15により得られた、化4で示される中間体の赤外線吸収スペクトル図。

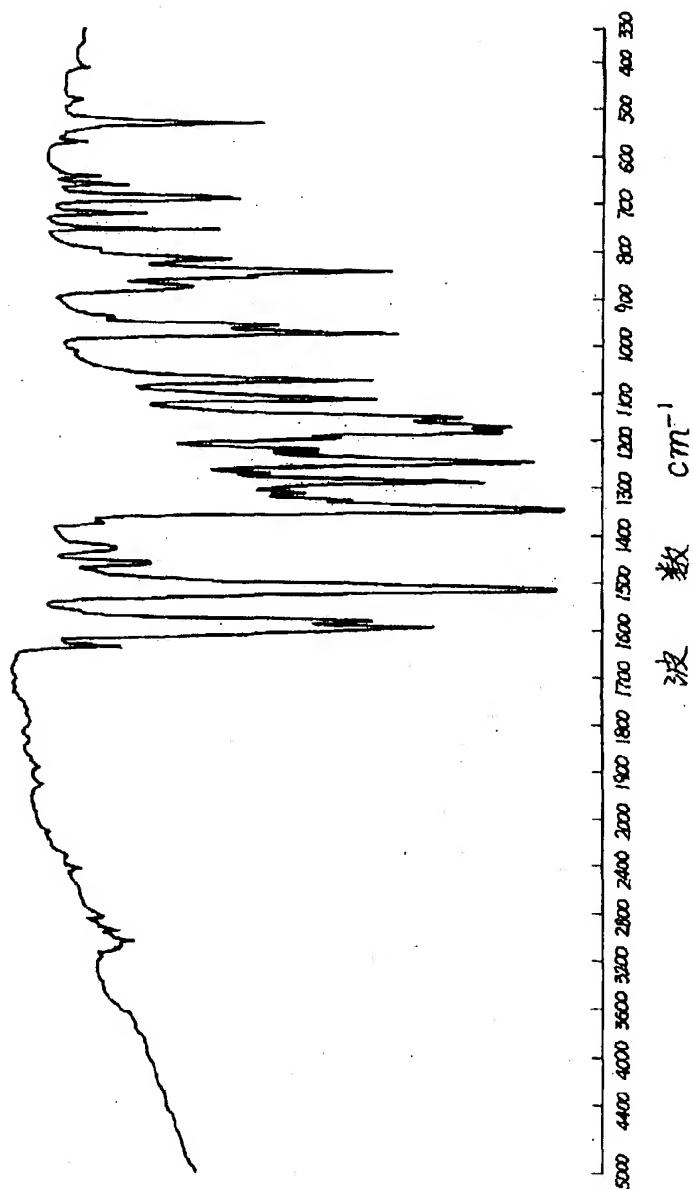
【図7】実施例15により得られた、化5で示される中間体の赤外線吸収スペクトル図。

【図8】実施例15により得られた、化6で示される中間体の赤外線吸収スペクトル図。

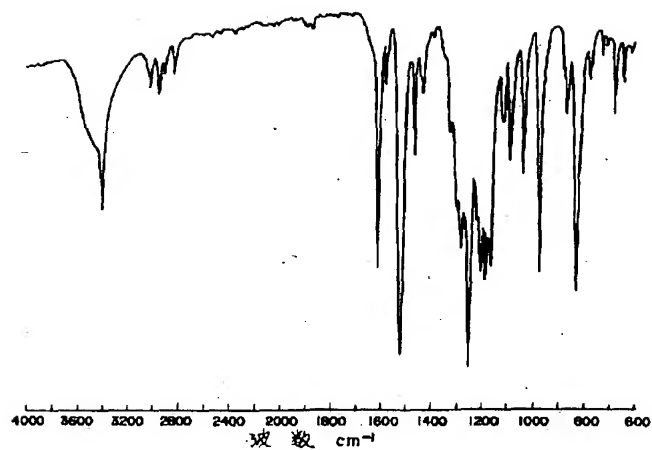
(10)

特開平6-25120

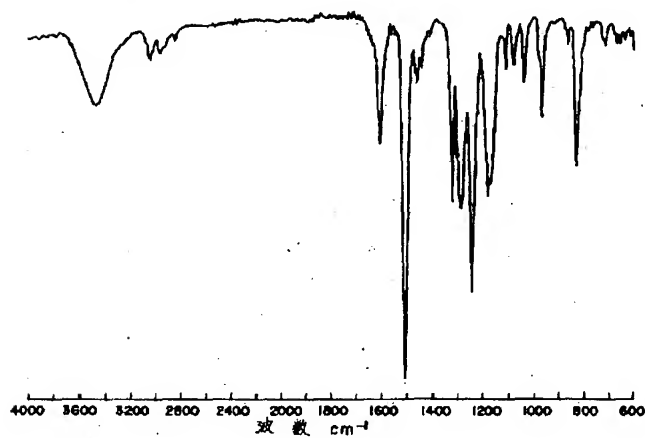
【図1】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 安達 浩
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 田中 千秋
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内